

УДК 539.1.06:539.23.234

В. В. Тульев, кандидат физико-математических наук, доцент (БГТУ);
И. С. Ташлыков, доктор физико-математических наук, профессор (БГПУ);
Д. А. Литвинов, студент (БГТУ)

ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ ПО ГЛУБИНЕ В СТРУКТУРАХ Pd/Fe, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ДИНАМИЧЕСКОГО АТОМНОГО ПЕРЕМЕШИВАНИЯ

С помощью резерфордовского обратного рассеяния ионов гелия в сочетании с компьютерным моделированием был проведен анализ элементного состава структур Pd/Fe, полученных осаждением атомов палладия на подложку из железа методом динамического атомного перемешивания. В качестве ассистирующих ионов использовались ионы аргона с энергией 6 кэВ. Плотность ионного тока составляла $\sim 9\text{--}20$ мкА/см², интегральный поток ионов аргона был $(0,7\text{--}1,6) \cdot 10^{16}$ ион/см². Проведенное исследование позволило установить, что создаваемые структуры помимо атомов железа содержат $\sim 30\text{--}47$ ат. % атомов палладия и $\sim 0,5\text{--}1,2$ ат. % атомов аргона. При этом наблюдается проникновение атомов железа в пленку палладия вследствие атомного перемешивания, проникновение атомов палладия в железо вследствие радиационно-стимулированной диффузии, а также распыление пленки палладия.

Rutherford backscattering and RUMP simulation programme have been applied to investigate composition of Pd/Fe system prepared using dynamic atomic deposition process when deposition of Pd thin film on Fe substrate was assisted with 6 keV Ar⁺ ions irradiation. It is estimated that thin (~ 40 nm) surface layer consists of $\sim 30\text{--}47$ at. % Pd, $\sim 0,5\text{--}1,2$ at. % Ar and the remaining is Fe. Dynamic deposition of Pd on Fe substrate is accompanied with radiation enhanced diffusion of Pd, Ar atoms in substrate and out diffusion of Fe atoms in deposited Pd coating

Введение. Методы ионно-лучевого модифицирования широко применяются для изменения поверхностных свойств материалов [1–4]. Их используют, например, для модификации физико-механических и электрохимических свойств поверхности металлов. При ионно-лучевом модифицировании поверхности материалов желаемый эффект изменения его поверхностных свойств может быть достигнут в результате действия нескольких факторов. Например, за счет введения легирующих компонентов в состав приповерхностного слоя мишени или в результате изменения структурного состояния поверхности, образования соединений химических элементов и др.

Одним из методов ионно-лучевого модифицирования поверхности материалов является метод динамического атомного перемешивания (ДАП). В этом методе процесс осаждения покрытий сопровождается одновременным облучением ионами инертных газов поверхности подложки. Применение этого метода обеспечивает хорошее сцепление наносимого покрытия с подложкой, при этом размеры по толщине и состав наносимых слоев не ограничиваются [5].

Для объяснения явления перемешивания атомов на границе раздела пленка – подложка при облучении ускоренными ионами используют несколько механизмов: внедрение атомов отдачи, перемешивание в каскаде атомных столкновений, радиационно-стимулированная диффузия. Интерес также представляет взаимопроникновение компонентов на границе раздела при облучении ускоренными ионами и влияние распыления на формируемую структуру [6, 7].

Основная часть. В качестве подложки использовалось железо чистотой 99,5%, на которую наносилось палладиевое покрытие методом динамического атомного перемешивания. Скорость осаждения покрытия составляла $(0,150 \pm 0,005)$ нм/с, время осаждения покрытия – (130 ± 2) с. Толщина палладиевого покрытия, осаждаемого на подложку без ионного ассистирования, составляла $(19,7 \pm 1,1)$ нм. В качестве ассистирующих ионов использовались ионы аргона с энергией 6 кэВ. Интегральный поток (Φ) ассистирующих ионов аргона изменялся от $0,7 \cdot 10^{16}$ до $1,6 \cdot 10^{16}$ ион/см². Плотность ионного тока при осаждении покрытия менялась от 9 до 20 мкА/см², параметр I/A (отношение числа I ассистирующих ионов к числу A атомов осаждаемого покрытия) – в интервале от 0,06 до 0,13. Осаждение покрытия происходило при вакууме в мишенной камере $\sim 2 \cdot 10^{-6}$ торр. Элементный состав приповерхностных слоев сформированных структур изучался методом резерфордовского обратного рассеяния ионов (ROR) гелия в сочетании с компьютерным моделированием. Энергия ионов гелия составляла 2 МэВ, угол влета 0°, угол вылета 15°, угол рассеяния 165°. Энергетическое разрешение анализирующей системы составляло 13 кэВ, что обеспечивало разрешение по глубине ~ 11 нм. Относительная погрешность измерений при определении слоевых концентраций компонентов составляла $\sim 5\%$. Моделирование экспериментальных спектров резерфордовского обратного рассеяния происходило с использованием программы RUMP [8].

Экспериментальный спектр ROP от структуры Pd/Fe, сформированной при интегральном потоке ассистирующих ионов $1,6 \cdot 10^{16}$ ион/см², показан на рис. 1. На спектре ROP от сформированной структуры мы наблюдаем сигналы от атомов подложки железа, атомов осаждаемого покрытия палладия, атомов аргона.

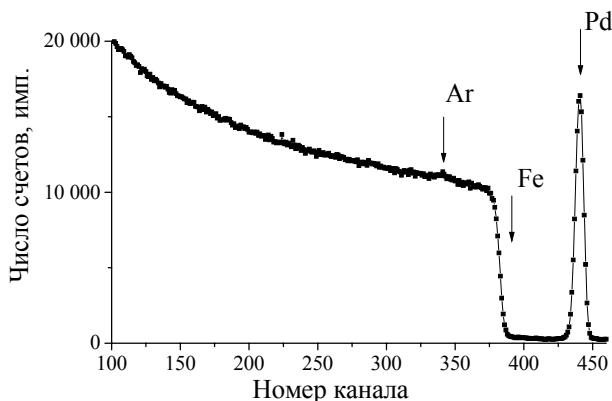


Рис. 1. Спектр ROP ионов гелия от структуры Pd/Fe, полученной при интегральном потоке ассистирующих ионов $\Phi = 1,6 \cdot 10^{16}$ ион/см²

Отличительной особенностью формирования структуры Pd/Fe методом ДАП является отсутствие в приповерхностных слоях образцов примеси кислорода, которая наблюдалась при формировании структуры Cu/Al этим же методом [9].

На рис. 2 представлены участки спектров ROP от структур Pd/Fe, полученных при различных потоках ассистирующих ионов аргона, которые соответствуют сигналам от атомов подложки (Fe) и атомов покрытия (Pd).

С ростом интегрального потока ассистирующих ионов происходит уменьшение интегрального выхода обратного рассеяния ионов гелия от атомов палладия и сигнал от атомов железа сдвигается в сторону больших номеров каналов. Эти два факта отражают эффект распыления поверхности в процессе формирования структуры. С возрастанием интегрального потока ассистирующих ионов процессы распыления поверхности становятся более интенсивными. При достижении интегрального потока ионов аргона $1,6 \cdot 10^{16}$ ион/см² процессы распыления, как это видно из спектров ROP (рис. 2), играют существенную роль (распыляется ~30% атомов палладия). Эффективность распыления покрытия из палладия можно оценить средним коэффициентом распыления, который показывает количество атомов палладия, эмитированных с поверхности при падении на нее одного иона аргона. Экспериментально рассчитанный коэффициент распыления палладия составляет ~6, что близко к теоретически рассчитанному с помощью программы SRIM коэффициенту распыления атомов палладия [10].

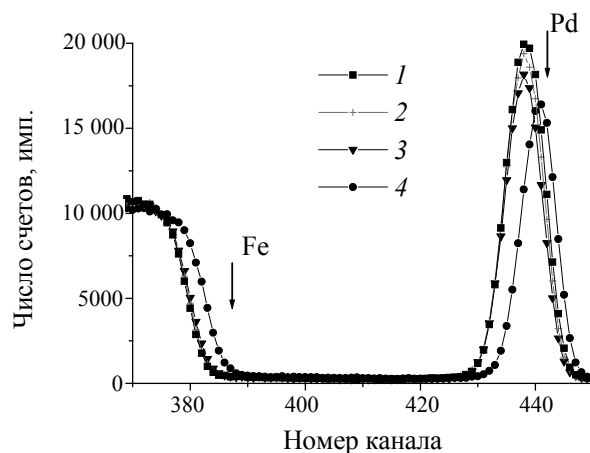


Рис. 2. Спектр ROP ионов гелия от структуры Pd/Fe, полученной при различных Φ :
1 – $0,7 \cdot 10^{16}$ ион/см²; 2 – $1,0 \cdot 10^{16}$ ион/см²;
3 – $1,4 \cdot 10^{16}$ ион/см²; 4 – $1,6 \cdot 10^{16}$ ион/см²

Используя компьютерное моделирование [8], были построены концентрационные профили компонентов структуры Pd/Fe (рис. 3).

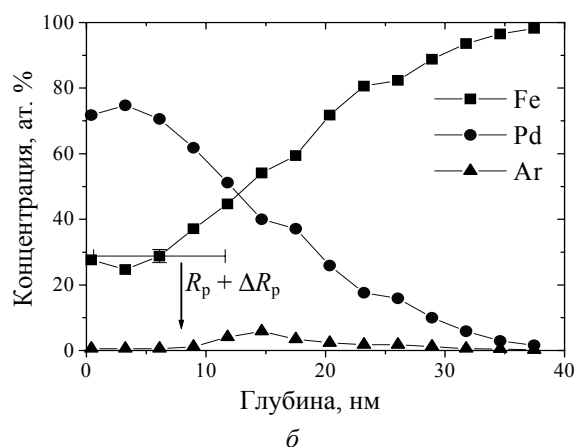
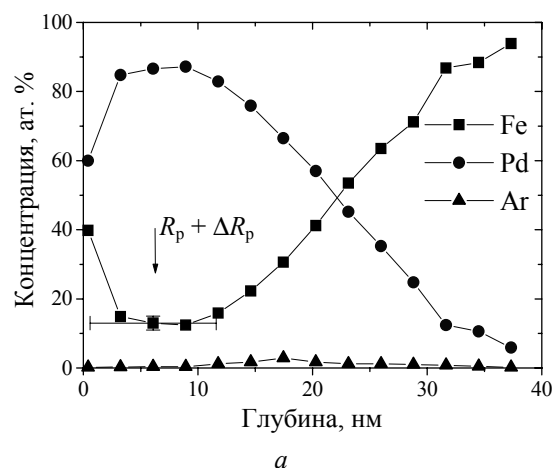


Рис. 3. Распределение компонентов по глубине в структуре Fe/Pd, полученной при интегральном потоке ассистирующих ионов аргона:
а – $0,7 \cdot 10^{16}$ ион/см²; б – $1,6 \cdot 10^{16}$ ион/см²

При облучении структур Pd/Fe ионами Ar^+ наблюдается проникновение атомов Pd в подложку из железа на глубину $\sim 40\text{--}50$ нм при всех используемых интегральных потоках. Проектный пробег ионов Ar^+ в Fe с учетом страгглинга пробега оценивается в $\sim (4,2 \pm 2,4)$ нм. Следовательно, проникновение атомов палладия в железо превышает теоретически оцениваемое. Поэтому с учетом экспериментально определенной глубины распределения атомов палладия в сформированной структуре Pd/Fe можно сделать вывод о том, что, кроме механизма перемешивания атомов палладия и железа в каскаде атомных столкновений, важную роль играет механизм радиационно-стимулированной диффузии атомов покрытия (Pd) в подложку.

На основе данных POP были рассчитаны слоевые концентрации компонентов структуры Pd/Fe. Расчеты производились для слоя толщиной ~ 40 нм. Данные расчетов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Слоевая концентрация (ат/см²) компонентов в структуре Fe/Pd, рассчитанная по данным POP

Ф, ион/см ²	Fe	Pd	Ar
$0,7 \cdot 10^{16}$	$2,0 \cdot 10^{17}$	$1,8 \cdot 10^{17}$	$2,0 \cdot 10^{15}$
$1,0 \cdot 10^{16}$	$2,2 \cdot 10^{17}$	$1,8 \cdot 10^{17}$	$2,3 \cdot 10^{15}$
$1,4 \cdot 10^{16}$	$2,3 \cdot 10^{17}$	$1,7 \cdot 10^{17}$	$2,8 \cdot 10^{15}$
$1,6 \cdot 10^{16}$	$2,7 \cdot 10^{17}$	$1,2 \cdot 10^{17}$	$4,6 \cdot 10^{15}$

На основе рассчитанных слоевых концентраций компонентов (табл. 1) была определена относительная концентрация компонентов в слое ~ 40 нм Pd/Fe-структуры. Данные приведены в табл. 2.

Таблица 2

Относительная концентрация (ат. %) компонентов в структуре Fe/Pd

Ф, ион/см ²	Fe	Pd	Ar
$0,7 \cdot 10^{16}$	52,5	47,0	0,5
$1,0 \cdot 10^{16}$	54,4	45,0	0,6
$1,4 \cdot 10^{16}$	56,8	42,5	0,7
$1,6 \cdot 10^{16}$	68,5	30,3	1,2

Из экспериментальных данных видно, что сформированные структуры Pd/Fe содержат

$\sim 30\text{--}47$ ат. % палладия, $\sim 53\text{--}68$ ат. % железа и $\sim 0,5\text{--}1,2$ ат. % аргона.

Закключение. Методом резерфордского обратного рассеяния ионов гелия в сочетании с компьютерным моделированием установлено, что при осаждении палладиевого покрытия на железо методом динамического атомного перемешивания, в котором в качестве ассистирующих ионов использовались ионы Ar^+ с энергией 6 кэВ и интегральными потоками $(0,7\text{--}1,6) \cdot 10^{16}$ ион/см², формируется Pd/Fe-структура толщиной ~ 40 нм. Pd/Fe-структура содержит $\sim 30\text{--}47$ ат. % палладия, $\sim 53\text{--}68$ ат. % железа и $\sim 0,5\text{--}1,2$ ат. % аргона. При динамическом атомном перемешивании Pd/Fe-структуры наблюдается проникновение атомов железа в пленку палладия вследствие атомного перемешивания, проникновение атомов палладия в железо вследствие радиационно-стимулированной диффузии, а также распыление формируемой структуры. Установлено, что при интегральных потоках больше $1,6 \cdot 10^{16}$ ион/см² доминируют процессы распыления формируемых структур.

Литература

1. Элементный и фазовый состав системы цирконий/сталь, перемешанной воздействием компрессионных плазменных потоков / В. В. Углов [и др.] // ФХОМ. – 2007. – № 1. – С. 40–45.
2. Тульев, В. В. Коррозионно-электрохимические свойства покрытий, полученных на сталях ионно-ассистированным осаждением Ti и Ti + Si в условиях саморадиации / В. В. Тульев, В. В. Поплавский, И. С. Ташлыков // Взаимодействие излучения с твердым телом: материалы VI Междунар. конф., Минск, 3–5 окт. 2001 г. / Белорус. гос. ун-т. – Минск, 2001. – С. 312–314.
3. Соболев, О. В. Влияние условий получения на фазовый состав, структуру, механические характеристики вакуумно-дуговых покрытий системы Zr – Ti – Si – N / О. В. Соболев, А. Д. Погребняк, В. М. Береснев // Физика металлов и металловедение. – 2011. – Т. 112, № 2. – С. 199–206.
4. Элементный и фазовый анализ поверхности эластомера, модифицированного ионно-ассистированным нанесением Zr покрытий / О. Г. Бобрович [и др.] // ФХОМ. – 2011. – № 2. – С. 46–50.
5. Gailliard, J. P. Recoil implantation and mixing / J. P. Gailliard // Surface Engineering. Surface Modification of Materials / ed. R. Kosowski, S. C. Singhal; Westinghouse R&D Center Materials Science Division. – Pittsburg, 1984. – P. 32–47.

6. Тульев, В. В. Процессы атомного перемешивания и распыления при облучении структур Al-Cu ионами Ag^+ , Kr^+ , He^+ / В. В. Тульев, И. С. Ташлыков // Взаимодействие излучения с твердым телом: материалы III Междунар. конф., Минск, 6–8 окт. 1999 г.: в 2 ч. / Белорус. гос. ун-т. – Минск, 1999. – Ч. 2. – С. 160–162.
7. Тульев, В. В. Состав и распределение компонентов по глубине в Cu-Al структурах, формируемых методом ионного перемешивания / В. В. Тульев, И. С. Ташлыков // ФХОМ. – 2000. – № 3. – С. 14–17.
8. Doolittle, L. R. A semiautomatic algorithm for rutherford backscattering analysis / L. R. Doolittle // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. – 1986. – Vol. B15. – P. 227–234.
9. Тульев, В. В. Элементный состав структуры Cu/Al, сформированной динамическим атомным перемешиванием / В. В. Тульев, И. С. Ташлыков // Взаимодействие излучения с твердым телом: материалы IX Междунар. конф., Минск, 20–22 сент. 2011 г. / Белорус. гос. ун-т. – Минск, 2011. – С. 327–329.
10. Ziegler, J. F. SRIM – The stopping and range of ions in matter / J. F. Ziegler, M. D. Ziegler, J. P. Biersack // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. – 2010. – Vol. B268. – P. 1818–1823.

Поступила 27.02.2012